

**ASHLESS ABRASION RESISTANT ADDITIVE****Publication number:** JP62243692**Publication date:** 1987-10-24**Inventor:** MOOTON BERUTSUAA; SAIDO JIYAHARUMIRU**Applicant:** EXXON RESEARCH ENGINEERING CO**Classification:****- international:** C10M133/40; C10M135/32; C10N30/06; C10N40/25;  
C10M133/00; C10M135/00; (IPC1-7): C10M133/40;  
C10M135/32; C10N30/06; C10N40/00**- European:** C10M133/40; C10M135/32**Application number:** JP19870088978 19870413**Priority number(s):** US19860851961 19860414**Also published as:**

EP0243026 (A)

EP0243026 (A)

BR8701761 (A)

**Report a data error he**

Abstract not available for JP62243692

Abstract of corresponding document: **EP0243026**

A function fluid, such as a lubricating oil, has improved anti-wear properties by the presence therein of one or more substituted compounds, being substituted pyridines, pyrimidines, pyrazines, pyridazines and/or fused ring derivatives thereof. Examples of such compounds are 2-(aminomethyl) pyridine, 3-chloropyridine, 4,4'-dithiodipyridine, 5-bromopyrimidine, 3-chloro-2,5-dimethylpyrazine, 3-4-5-trichloropyridazine and 6-methoxyquinoline.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-243692

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月24日

C 10 M 133/40  
135/32  
// C 10 N 30:06  
40:00

2115-4H  
2115-4H

B-8217-4H 審査請求 未請求 発明の数 6 (全9頁)

⑮ 発明の名称 無灰耐摩耗性添加剤

⑯ 特 願 昭62-88978

⑰ 出 願 昭62(1987)4月13日

優先権主張 ⑱ 1986年4月14日 ⑲ 米国(US) ⑳ 851961

㉑ 発 明 者 モートン・ベルツアー 米国ニュージャージー州ウエストフィールド、ノーマン、  
プレイス724

㉒ 発 明 者 サイド・ジャハルミル 米国メリランド州ジャーマンタウン、カムストック・コート  
14409

㉓ 出 願 人 エクソン・リサーチ・ 米国ニュージャージー州フロラム・パーク、パーク・アベ  
アンド・エンジニアリ  
ング・カンパニー ニュー180

㉔ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名

明 細 書

1 発明の名称 無灰耐摩耗性添加剤

2 特許請求の範囲

(1) A. ベース原料油、及び

B. 置換ピリジン、置換ジアジン及びこれらの融合環状体系(ここで、置換基は、ハロゲン、クロルメチル、ジクロルメチル、トリクロルメチル、クロルブロムメチル、ブロムメチル、シアノ、イソシアノ、メチルシアノ、シアノメチル、シアナト、イソシアナト、チオシアナト、イソチオシアナト、ニトロ、ニトロメチル、ニトロソ、ホルミル、アセチル、メチルカルボキレート、メトキシ、メチルチオ、チオール、ジスルフィドよりなる群から選択される)よりなる群から選択される耐摩耗性化合物、

を含む向上した耐摩耗性を有する組成液。

(2) 組成液が潤滑油であり、そしてベース原料油が潤滑油ベース原料である特許請求の範囲第1

項記載の組成物。

(3) 耐摩耗性化合物が潤滑油の約0.25〜約2.0重量部に相当する特許請求の範囲第2項記載の潤滑油。

(4) 耐摩耗性化合物が置換ピリジンである特許請求の範囲第3項記載の潤滑油。

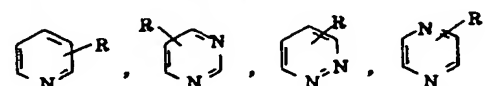
(5) 耐摩耗性化合物が置換ピリマジンである特許請求の範囲第3項記載の潤滑油。

(6) 耐摩耗性化合物が置換ピラジンである特許請求の範囲第3項記載の潤滑油。

(7) 耐摩耗性化合物が置換ピラジンである特許請求の範囲第3項記載の潤滑油。

(8) 耐摩耗性化合物が置換キノリンである特許請求の範囲第3項記載の潤滑油。

(9) 潤滑油ベース原料に、



これらの融合環状体系及びこれらの混合物(ここで、Rはハロゲン、メチルシアノ、シアノ、イソ

シアノ、シアナト、イソシアナト、チオシアナト、イソチオシアナト、ニトロ、ニトロメチル、ニトロソ、ホルミル、アセチル、メトキシ、メチルチオ、チオール、ジスルフィド、クロルメチル、ジクロルメチル、トリクロルメチル、クロルブロムメチル、ニトロメチル、シアノメチル及びこれらの混成基よりなる群から選択される)よりなる群から選択される有効な化合物を混合することからなる、改良された耐摩耗性を有する潤滑油の製造法。

(10) A. ベース原料油、及び

B. 置換ピリジン又はその融合環誘導体(ここで、置換基はオルト位置において少なくとも1.42デバイそしてメタ位置において3.9デバイの双極モーメントを有する)、を含む改良された耐摩耗性を有する潤滑油。

(11) 置換基が塩素、臭素、クロルメチル、ジクロルメチル、トリクロルメチル、ブロムメチル、ジブロムメチル、シアノ、イソシアノ、シアノメチル、シアナト、イソシアナト、チオシアナト、

硫モメントを有する置換ピリダジン、を含む改良された耐摩耗性を有する潤滑油。

(17) 置換基が塩素、臭素、クロルメチル、ジクロルメチル、トリクロルメチル、ブロムメチル、ジブロムメチル、シアノ、イソシアノ、シアナト、イソシアナト、チオシアナト、イソチオシアナト、ニトロ、ニトロメチル、ジスルフィド及びこれらの混成基よりなる群から選択される特許請求の範囲第16項記載の潤滑油。

### 3 発明の詳細な説明

#### 発明の分野

本発明は、内燃機用の添加剤に関する。特に、本発明は、潤滑油用の無灰耐摩耗性添加剤に関する。

#### 発明の背景

幾つかの要因が組み合わさって自動車用エンジン油の燃焼保護能に対する要求が大きくなりつつある。潤滑油の処方では、作動に因連する摩耗を減少させるために耐摩耗性添加剤がしばしば添加

ニトロ、ニトロメチル、ホルミル、アセチル、メトキシ、メチルカルボキシレート及びこれらの混成基よりなる群から選択される特許請求の範囲第10項記載の潤滑油。

(12) A. ベース原料油、及び

B. 置換ピリミジン(ここで、置換基は少なくとも1.25のデバイの双極モーメントを有する)、を含む改良された耐摩耗性を有する潤滑油。

(13) 置換基が塩素、臭素、クロルメチル、ジクロルメチル及びこれらの混合物よりなる群から選択される特許請求の範囲第12項記載の潤滑油。

(14) 置換基が少なくとも1.42デバイの双極モーメントを有する置換ピラジン化合物を含む改良された耐摩耗性を有する潤滑油。

(15) 置換基が塩素、臭素及びこれらの混成基よりなる群から選択される特許請求の範囲第14項記載の潤滑油。

(16) A. ベース原料油、及び

B. 置換基が少なくとも1.4デバイの双

される。内燃エンジン用の潤滑油においては、耐摩耗性添加剤は、重鉛ジアルキルジチオホスフェートの如き腐化化合物からなる場合が多い。この添加剤はエンジン摩耗の減少に有効であることが判明しているけれども、存在する場合は、潤滑油の少量が内燃エンジンで燃焼されると、硫酸塩になることが認められた。

加えて、高速エンジンの苛酷な作動条件及び高い燃焼温度での遅延エンジンの使用は、油だめの過度を高くする。その上、エンジン製造業者は、速い冷間始動及び燃費向上のために5W30の如き低粘度油を推奨している。

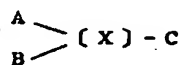
米国特許第3,374,173号は、潤滑剤に高熱安定性を付与するには2,4,6-トリアミノ置換ピリミジンが有効であることを開示している。好ましい具体例では、そのトリアミノ置換ピリミジンは2,4,6-トリクロルピリミジンから製造される。

特開昭58-103,594号公報は、フロン圧縮機で使用する潤滑油用の耐摩耗性添加剤として置換ベンゾチアゾールを添加することを開示し

ている。

ジャーナル・オブ・ザ・インスティテュート・オブ・ペトロリウム (Journal of the Institute of Petroleum), Vol. 59, 頁565 (1973年1月) の "Boundary Lubricating Studies: Structure-Activity Correlations in Alkylpyridines" において、エイ・エイチ・ミラー氏は、ピリジン、ベンゾピリジン及びある種のアルキルピリジンが潤滑油中において耐摩耗性添加剤として有効であることを開示している。

米国特許第4,113,725号は、一般式



(式中、Xはピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン又はトリアジンから誘導される複素環式基であり、そしてA、B及びCはそれぞれ水素、アルキル、アラキル、アルケニル、アリール、アルカリール、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアリール、カルボキシ、アルキルカルボキシ、ヒドロキシ、ホスホノ、ホスファート、スルファート、

物、

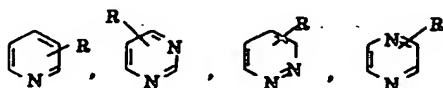
を含む潤滑油の如き機能液用の添加剤に関するものである。

#### 発明の概要

本発明は、

A. ベース原料油、及び

B.



及びこれらの融合環誘導体並びにこれらの混合物 (ここで、Rは単一又は複数の置換基であつてよい) よりなる群から選択される耐摩耗性化合物、を含む改良された耐摩耗性を有する機能液に関するものである。Rは、ハロゲン、クロルメチル、ジクロルメチル、トリクロルメチル、クロルブロムメチル、ブロムメチル、ジブロムメチル、シアノ、イソシアノ、メチルシアノ、シアノメチル、シアナート、イソシアナート、チオシアナート、イソチオシアナート、ニトロ、ニトロメチル、ニトロソ、

メルカプト又は約1〜約500個の炭素原子好ましくは約1〜100個の炭素原子を有する置換含有置換基であり、但し、A、B又はCのうちの少なくとも1つは置換含有置換基のうちの1つであるとする) の化合物を開示する。置換含有置換基としては、アルキルアミノ、アリールアミノ、スクシンイミドアミノ、ラクタムアミノ等が挙げられる。

従つて、潤滑油の如き機能液用の無不含耐摩耗性添加剤を提供するのが望ましい。

また、潤滑油中に可溶性で且つ比較的低温度で有効な潤滑油用の耐摩耗性添加剤を提供するのも有益である。また、燃焼装置への付着物を最少限にするために結炭耐摩耗性添加剤を提供するのも望ましい。

本発明は、

A. ベース原料油、及び

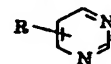
B. 置換ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン及びそれらの融合環誘導体並びにそれらの混合物よりなる群から選択される耐摩耗性化合物

ホルミル、アセチル、メチルカルボキシレート、メトキシ、メチルチオ、チオール、ジスルフィドよりなる群から選択されるのが好ましい。

耐摩耗性化合物が置換ピリジン



であるときには、置換基は、もしメタ位置にあるときには少なくとも1,4,2デバイセしてオルト位置にあるときには3,9デバイの融合モーメントを有するのが好ましい。耐摩耗性化合物がキノリンの如きピリジンの融合環誘導体からなるときには、Rは1,2,5デバイの融合又は基モーメントを有してよい。耐摩耗性化合物が置換ピリミジン

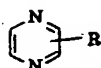


又は置換ピリダジン



からなる場合には、好ましい置換基はそれぞれ1,4及び1,9,7デバイの双結合子モーメントを有す

る。耐摩耗性化合物が置換ピラジン



からなるときには、置換基は少なくとも1.4デバイの双極子モーメントを有するのが好ましい。上記の化合物のすべてに対して、好ましい置換基は、  
 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CH_2Cl$ 、 $-CH_2ClBr$ 、 $-CHCl_2$ 、 $-CH_2Br$ 、  
 $-CHBr_2$ 、 $-CN$ 、 $CH_2CN$ 、 $-NC$ 、 $-CNO$ 、 $-NCO$ 、 $-SCN$ 、  
 $-NCS$ 、 $-NO_2$ 、 $-CH_2NO_2$ 、 $-NO$ 、 $-CHO$ 、 $-COCH_3$ 、  
 $OCH_3$ 、 $-COOCH_3$ 、 $-CCl_3$ 、 $-S_2-$ 、 $-SCH_3$ 、 $-SH$ 、及  
 びこれらの混成基よりなる群から選択される。

好ましい具体例では、機能液は潤滑油を含む。添加剤は、潤滑油の約0.25～約2.0重量%好ましくは約0.5～約1.5重量%に相当する。

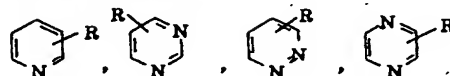
また、本発明は、潤滑剤を循環させる内燃エンジンの摩耗減少法であつて、潤滑剤に、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CH_2Cl$ 、 $-CH_2ClBr$ 、 $-CHCl_2$ 、 $-CHBr_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH_2CN$ 、 $-NC$ 、 $-CNO$ 、 $-NCO$ 、 $-SCN$ 、 $-NCS$ 、 $-SCN$ 、 $-NO_2$ 、 $-CH_2NO_2$ 、 $-NO$ 、 $-CHO$ 、 $-COCH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-COOCH_3$ 、 $-CCl_3$ 、 $-S_2-$ 、 $-SCH_3$ 、 $-SH$

ブロムメチル、ブロムメチル、ジブロムメチル、シアノ、イソシアノ、メチルシアノ、シアノメチル、シアナト、イソシアナト、チオシアナト、イソチオシアナト、ニトロ、ニトロメチル、ニトロソ、ホルミル、アセチル、メチルカルボキシレート、メトキシ、メチルチオ、チオール、ジスルフィドよりなる群から選択されるのが好ましい。

好ましいハロゲン置換基としては、塩素及び臭素が挙げられる。

摩耗を減少させる際の各種添加剤の有効性を調べるために四球摩耗試験が実施された。この試験はASTM方法D-2266に詳細に記載されているので、必要ならば、それを参照されたい。この試験では、3つの球が潤滑カップに固定されそしてその下方の3つの球に対して上方の回転する球が押圧される。次の試験において用いられた試験球は、65ロックウェルCの硬度(840ピツカーズ)及び2.5mmの中心部荒さを有するAISI 52100鋼より作られた。試験に先立つて、試験カップ、鋼球及びすべてのホルダーは111-

及びこれらの混成基よりなる群から選択される置換基を有する一般式、



を有する化合物及びそれらの組合環誘導体並びにそれらの混合物からなる有効量の耐摩耗性添加剤を添加することからなる内燃エンジンの摩耗減少法に関するものである。

#### 発明の詳細な記述

本発明は、



それらの組合環誘導体及びそれらの混合物(こゝで、Rは、ピリジンでは少なくとも1.42デバイ、ピリダジンでは0.97デバイ、そしてピラジン及びピリミジンでは1.42デバイの双極子モーメントを有する単一又は複数の置換基であつてよい)からなる潤滑油の如き機能液用の耐摩耗性添加剤に向けられている。Rは、ハロゲン、クロルメチル、ジクロルメチル、トリクロルメチル、クロル

トリクロルエタンで脱脂された。その後、鋼球は、すべての溶剤残留物を除去するために実験室的洗剤で洗浄され、水で濡がれ、そして窒素下に乾燥された。

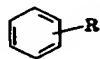
上記試験のすべてにおいて用いられたベース潤滑油は、40℃において32センチストークスの粘度(150SSU)を有する溶剤抽出脱ワックス水素化精製中性ベース原料油である。150ニュートラルであつた。次の表には、各添加剤を1重量%用いて室温、60kg荷重、1200rpmで45分間行なつた四球摩耗試験についての結果が示されている。

摩耗試験後、球を脱脂しそして光学顕微鏡を使用して下方の球上の摩耗傷の直径を測定した。球当りの摩耗容積を計算するに当つては、少なくとも2回の測定の平均値を用いた。計算した摩耗容積は、傷ついた容積が円扇形からなるという仮定に基いていた。

四球摩耗試験の結果は、摩耗容積によつてそして摩耗減少%の相対基準で示されている。後者は、

いかなる耐摩耗性添加剤も添加しないで150ニュートラルベース原料油を使用して観察された0.054mm<sup>3</sup>の最小磨耗容積を基にしている。しかしながら、ベース潤滑油における反復試験での磨耗容積は広く変動しそしてこの値をしばしば越える。

以下の表I~Xに示されるように、置換ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、キノリン及びそれらの混合物は、有効な耐摩耗性添加剤であることが分かった。上記群の化合物は、好ましくは、電気陰性置換基を含む。本明細書における用語「電気陰性置換基」は、電子を吸引するものを意味する。耐摩耗性添加剤がピリジンからなるときには、電気陰性置換基は、好ましくは、約1.42デバイよりも大きい双極子モーメントを有する。環に1個よりも多くの窒素を有するピリダジン及びピリミジンの如き化合物について言えは、約1.25デバイよりも大きい双極子モーメントを有する置換基の如き弱い電気陰性置換基を用いることができる。ピリダジンについて言えは、0.97デバイよりも大きい双極子モーメントを有する更



を用いるときには、その置換基は、好ましくは、オルト位置にあるときには少なくとも3.9デバイそしてメタ位置にあるときには1.42デバイの結合又は基双極子モーメントを有する。Rは、好ましくは、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CH_2Cl$ 、 $-CHCl_2$ 、 $-CCl_3$ 、 $-CH_2Br$ 、 $-CHBr_2$ 、 $-CN$ 、 $CH_3CN$ 、 $-NC$ 、 $-CNO$ 、 $-NCO$ 、 $-SCN$ 、 $-NCS$ 、 $-NO_2$ 、 $-CH_3NO_2$ 、 $-CHO$ 、 $-COCH_3$ 、 $OCH_3$ 、 $-COOCH_3$ 、 $-S_2-$ 、 $-SCH_3$ 、 $-SH$ 、及びこれらの混成基よりなる群から選択される。

表Iでは、表記の添加剤は、完全配合潤滑油中に通常見られる追加的な成分を用いずに150ニュートラルベース原料油に添加された。

また、表Iには、比較目的のために、約98%の磨耗を減少する重鉛ジアルキルジチオホスフェートで得られた磨耗容積も示されている。観察、環式添加剤が有効な耐摩耗性添加剤として本発明に

に弱い電気陰性置換基を用いることができる。好ましい置換基には、ハロゲン、メチル置換ハロゲン、シアノ置換基、アルコキシ置換基、ニトロソ及びジチオ置換基が含まれる。好ましいハロゲンとしては、塩素及び臭素があげられる。好ましいメチル置換ハロゲンとしては、クロルメチル、ジクロルメチル、トリクロルメチル、ブロムメチル、クロルブロムメチル、ジブロムメチル及びそれらの混成基が挙げられる。好ましいシアノ置換基としては、シアノ、イソシアノ、イソシアナト、チオシアナトが挙げられる。好ましい窒素含有置換基としては、ニトロ、ニトロメチル、ニトロソ及びそれらの混成基が挙げられる。好ましいアルコキシ化合物としては、ホルミル、アセチル、メトキシ及びメチルカルボキシレートが挙げられる。他の好ましい置換基としては、メチルチオ、メチルチオール、ジスルフィド及びこれらの混成基が挙げられる。

#### A. 置換ピリジン

##### ピリジン置換化合物

考えられるためには、試験結果は、耐摩耗性添加剤を全く使用しないベース原料油と比較して少なくとも95%の磨耗減少を示すべきであると思われる。

表IIには、部分配合潤滑油に対して100℃、周囲空気、60kg荷重、1200rpmで45分間行なつた四球磨耗試験データが示されている。この潤滑油は、ZDDP及び慣用磨耗減少添加剤（これは、耐摩耗性添加剤としても作用する）を除いてすべての慣用添加剤を含有していた。また、慣用添加剤中に存在する他の添加剤もいくつかの耐摩耗性を付与することができる。このことは、表IIのベース原料油の場合から見ることもできる。即ち、耐摩耗性添加剤を全く使用しない磨耗容積は0.029mm<sup>3</sup>であり、これは、表Iにおいてベース原料油のみの場合に報告される0.054mm<sup>3</sup>の磨耗容積よりも46%少ない。

表 I  
ベース原料油中の耐摩耗性添加剤と  
してのピリジン及びピリジン誘導体

| 添 加 剤              | 摩耗容積 <sup>mm<sup>3</sup></sup> | 摩耗減少% |
|--------------------|--------------------------------|-------|
| な し                | 0.054                          | 0.0   |
| ZDDP               | 0.0004                         | 99.2  |
| ピリジン               | 0.054                          | ...   |
| 2-(アミノメチル)ピリジン     | 0.0004                         | 99.2  |
| 2-(p-ニトロベンジル)ピリジン  | 0.0044                         | 91.4  |
| 2,4'-ジピリジル         | 0.0061                         | 88.0  |
| 2-(2-アミノエチルピリジン)   | 0.0008                         | 98.4  |
| 2-クロル-3,5-ジニトロピリジン | 0.0057                         | 88.8  |
| 3-クロルピリジン          | 0.0008                         | 98.4  |
| 2,6-ジアセチルピリジン      | 0.0040                         | 92.2  |
| ジ-2-ピリジルナトン        | 0.0021                         | 95.9  |
| 2,3-シクロヘプテノピリジン    | 0.0025                         | 95.1  |
| 2,2'-ジチオジピリジン      | 0.0007                         | 98.6  |
| 4,4'-ジチオジピリジン      | 0.0010                         | 98.0  |
| 3-ブロムピリジン          | 0.0013                         | 97.5  |
| 2-(3-チエニル)ピリジン     | 0.0038                         | 92.5  |
| 2,3'-ジピリジル         | 0.0038                         | 92.5  |
| 3-ピリジニカルボキシアルデヒド   | 0.0052                         | 89.8  |

表 I に示されるように、置換ピリジンは、非置換ピリジンよりも実質上優れた摩耗減少率を示した。また、本発明の有用性は、部分配合潤滑油中に表 I からの添加剤のうちのいくつかのものも用いられているところの表 II から見ることもできる。一連の試験において、完全配合潤滑油から耐摩耗性添加剤である亜鉛ジアルキルジチオホスファート及びもう一種の慣用摩耗減少添加剤が両方とも除去された。それらの代わりに、表示のピリジン添加剤が 10 重量% レベルで添加された。ピリジン化合物は、100℃、60 kg 荷重、1200 rpm において 45 分の試験期間行われた四球摩耗試験で摩耗を有効に減少させたことが分かる。先に記載したと同様の油処方物において追加的な四球摩耗試験を行なったが、この場合にピリジン化合物及び ZDDP の両方とも添加されたがしかし他の慣用摩耗添加剤は使用されなかった。これらの試験結果は、ZDDP 及びピリジン化合物の使用が一般に ZDDP 又はピリジン添加剤のどちらの単独よりも良好な摩耗減少をもたらしたことを示す。

#### B. 置換ピリミジン

ピリミジン置換化合物



を用いるときには、置換基は、少なくとも 1,4 デバイの結合又は基モーメントを有するのが好ましい。R は、好ましくは、塩素、臭素、クロルメチル、ジクロルメチル及びそれらの混合物よりなる群から選択される。

ある種のピリミジン化合物を使用して、ピリジン添加剤で実施したと同様の試験を行なった。表 III 及び IV に示した試験結果では、表 I 及び II においてそれぞれ示したものと同一添加剤濃度及び試験条件が用いられた。また、表示のピリミジン化合物が摩耗の減少に有効であること及び ZDDP とピリミジン添加剤との組み合わせが一般には ZDDP のみを使用して得られるものよりも摩耗を減少させたことも分かる。表 III に示されるように、置換ピリミジン化合物はピリミジンよりも優れた摩耗減少能を示した。

表 II

ピリジン化合物を使用した摩耗減少

部分配合潤滑油

| 部分配合潤滑油中の添加剤       | W/O ZDDP 又は慣用摩耗減少添加剤           |       | ZDDP、W/O 慣用摩耗減少添加剤             |       |
|--------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|-------|
|                    | 摩耗容積 <sup>mm<sup>3</sup></sup> | 摩耗減少% | 摩耗容積 <sup>mm<sup>3</sup></sup> | 摩耗減少% |
| な し                | 0.0293                         | 0.00  | 0.0019                         | 93.5  |
| 2-3-クロルヘプテノピリジン    | 0.0019                         | 93.5  | 0.0016                         | 94.5  |
| 2-7-アミノメチルピリジン     | 0.0020                         | 93.2  | ...                            | ...   |
| 2-クロル-3,5-ジニトロピリジン | 0.0013                         | 95.6  | 0.001                          | 96.6  |
| 4,4'-ジチオジピリジン      | 0.0015                         | 94.9  | 0.0012                         | 95.9  |
| 2,2'-ジチオジピリジン      | 0.0018                         | 93.9  | 0.0021                         | 92.8  |
| 3-ブロムピリジン          | 0.0021                         | 92.8  | 0.0016                         | 94.5  |

\* ZDDP と不相容性

表 III

ベース原料油中における耐摩耗性添加剤としてのピリミジン化合物

| 添 加 剤  | 摩耗容積 <sup>mm<sup>3</sup></sup> | 摩耗減少% |
|--|--------------------------------|-------|
| ピリミジン* (3 wt. %)                             | 0.0015                         | 97.6  |
| 4,6-ジクロル-2-メチル<br>チオピリミジン                    | 0.0002                         | 99.6  |
| 5-ブロムピリミジン                                   | 0.0003                         | 99.4  |
| 第三ブチル-3-(4,6-ジメチル<br>ピリミジニル-2)チオールカル<br>バメート | 0.0027                         | 94.7  |
| 2,4,6-トリクロルピリミジン                             | 0.0008                         | 98.4  |
| ZDDP   | 0.0004                         | 99.2  |

\* 1 重量%では有効でない

表 IV  
ピリミジン化合物を使用した摩耗減少

| 部分配合潤滑油 | ZDDP、慣用摩耗<br>減少添加剤    |       | 部分配合潤滑油中の添加剤              |
|---------|-----------------------|-------|---------------------------|
|         | W/O ZDDP<br>慣用摩耗減少添加剤 | 摩耗減少% |                           |
| な       | 0.0293                | 0.00  | なし                        |
| し       | 0.0014                | 95.2  | 4,6-ジクロル-2-メチル<br>チオピリミジン |
|         | 0.0023                | 92.2  | 2,4,6-トリクロルピリミジン          |

## C. 置換ピラジン

置換ピラジン化合物



を用いるときには、置換基は、少なくとも1,4,2-  
タバイの双極性モーメントを有するのが好ましい。  
Rは、好ましくは、塩素、臭素及びそれらの混成  
基よりなる群から選択される。

また、ピラジン添加剤を使用して四球摩耗試験  
を実施した。表V及びVIに示した試験結果でも、  
表I及びIIにおいてそれぞれ示した結果を得るの  
に実施したものと同一添加剤濃度及び試験条件が  
使用された。このにおいても、置換ピラジン化合  
物は、ピラジンよりも優れた摩耗減少性及び摩  
耗減少性を示した。

表 V

ベース原料油中における耐摩耗性添加剤としてのピラジン化合物

| 添 加 剤                  | 摩耗容積 <sup>mm<sup>3</sup></sup> | 摩耗減少% |
|------------------------|--------------------------------|-------|
| ピラジン                   | 0.035                          | 35.1  |
| 2-メチル-6-プロポキシピラジン      | 0.0028                         | 94.5  |
| 2-第三ブチル-3-メトキシ<br>ピラジン | 0.0036                         | 92.9  |
| 3-クロル-2,5-ジメチルピ<br>ラジン | 0.0004                         | 99.2  |



表 VI

ピラジン化合物を使用した摩耗減少

| 部分配合潤滑油中の添加剤           | 部分配合潤滑油                 |                   | 摩耗減少% | 摩耗容積 <sup>mm<sup>3</sup></sup> | ZDDP、W/O<br>慣用添加剤 | 摩耗減少% | 摩耗容積 <sup>mm<sup>3</sup></sup> | 摩耗減少% |
|------------------------|-------------------------|-------------------|-------|--------------------------------|-------------------|-------|--------------------------------|-------|
|                        | W/O ZDDP又は慣用<br>摩耗減少添加剤 | ZDDP、W/O<br>慣用添加剤 |       |                                |                   |       |                                |       |
| なし                     | 0.0029                  | 0.00              | 93.5  | 0.0019                         |                   |       |                                |       |
| 2-第ニブチル-3-メトキシ<br>ピラジン | 0.0021                  | 9.28              | 94.9  | 0.0015                         |                   |       |                                |       |
| 3-クロル-2,5-ジメチルピ<br>ラジン | 0.0031                  | 8.94              | 88.4  | 0.0034                         |                   |       |                                |       |

て摩耗減少結果を得ることは不可能であつた。と云うのは、この化合物はベース原料油中に不溶性であつたからである。

## D. 置換ピリダジン

置換ピリダジン化合物



を用いるときには、置換基は、少なくとも0.97デバイの結合又は基モーメントを有するのが好ましい。Rは、好ましくは、塩素、臭素、クロルエチル、ジクロルメチル、トリクロルメチル、ブロムメチル、ジブロムメチル、シアノ、イソシアノ、シアナト、イソシアナト、イソチオシアナト、チオシアナト、ニトロ、ニトロメチル、ニトロソ、ホルミル、アセチル、メチルカルボキシレート、メトキシ、メチルチオ、チオール、ジスルフィド及びこれらの混成基よりなる群から選択される。

以下の表VII及びVIIIに示されるデータから耐摩耗性添加剤としてのピリダジン化合物の有用性を見ることができる。表VIII及びVIIIに示した試験結果では、表I及びIIにおいてそれぞれ示した結果を得るための先に記載したものと同一添加剤濃度及び試験条件が用いられた。非置換ピリダジンについ

表 VII

耐摩耗性添加剤としてのピリダジン化合物

| 添 加 剤            | 摩耗容積 <sup>mm<sup>3</sup></sup> | 摩耗減少% |
|------------------|--------------------------------|-------|
| なし               | 0.051                          | 0.0   |
| ピリダジン *          | ---                            | ---   |
| 3,4,5-トリクロルピリダジン | 0.0005                         | 99.0  |
| 3,6-ジクロルピリダジン    | 0.0008                         | 98.5  |

\*不溶性

表 VIII  
ピリジン化合物を使用した耐摩減少

| 部分配合油中の添加剤      | 部分配合油減油                   |                    |                      |       |
|-----------------|---------------------------|--------------------|----------------------|-------|
|                 | W/O ZDDP 及び W/O 値用耐摩減少添加剤 | ZDDP、W/O 値用耐摩減少添加剤 | 摩耗容積 mm <sup>3</sup> | 摩耗減少% |
| 3,4,5-トリクロロピリジン | 0.0034                    | 0.0012             | 88.4                 | 95.9  |
| 3,6-ジクロロピリジン    | 0.0034                    | 0.0026             | 88.4                 | 91.3  |

使用して得られた。

表 IX

ベース原料油中における耐摩耗性添加剤としてのキノリン化合物

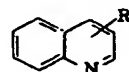
| 添加剤                     | 摩耗容積 mm <sup>3</sup> | 摩耗減少% |
|-------------------------|----------------------|-------|
| キノリン (3 wt. %)          | 0.0028               | 94.8  |
| 4-ブロムイソキノリン             | 0.0011               | 98.0  |
| 6-メトキシキノリン              | 0.0007               | 98.7  |
| 4-クロル-7-(トリクロルメチル)-キノリン | 0.0018               | 94.7  |
| 5-ニトロキノリン               | 0.0033               | 95.9  |

表 X  
キノリン化合物を使用する耐摩減少

| 部分配合油中の添加剤              | 部分配合油減油                 |                    |                      |       |
|-------------------------|-------------------------|--------------------|----------------------|-------|
|                         | W/O ZDDP 及び W/O エステル添加剤 | ZDDP、W/O 値用耐摩減少添加剤 | 摩耗容積 mm <sup>3</sup> | 摩耗減少% |
| キノリン                    | 0.022                   | 2.49               | 0.0009               | 94.9  |
| 4-ブロムイソキノリン             | 0.0018                  | 9.59               | 0.0012               | 95.9  |
| 6-メトキシキノリン              | 0.0017                  | 9.42               | 0.0012               | 95.9  |
| 5-ニトロキノリン               | 0.0045                  | 8.46               | 0.0014               | 95.2  |
| 4-クロル-7-(トリフルオロメチル)キノリン | 0.0015                  | 9.49               | 0.0019               | 94.9  |

## F. 縮合環置換ピリジン

置換キノリン化合物



の如きピリジンの縮合環誘導体は、耐摩耗性添加剤として有用である。置換基は、好ましくは 1,25 デバイ又はそれ以上の双極子モーメントを有し、そして好ましくは塩素、臭素、クロルメチル、ジクロルメチル、トリクロルメチル、ブロムメチル、ジブロムメチル、シアノ、シアノメチル、イソシアノ、イソシアナト、シアナト、チオシアナト、イソチオシアナト、ニトロ、ニトロメチル、ニトロソ、ホルミル、アセチル、メチルカルボキシレート、メトキシ、アセチル、ジスルフィド、メチルチオ、チオール及びこれらの混成基よりなる群から選択される。以下の表 IX 及び X に示されるデータから、耐摩耗性添加剤としてのキノリン化合物の有用性を見ることが出来る。これらの表に示した試験結果は、表 I 及び II に関してそれぞれ先に記載したものと同一添加剤濃度及び試験条件を

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**